

## **WO0221603**

Publication Title:

Multiplication device comprising resin-dispersed organic semiconductor film and method for producing the same

Abstract:

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002)

PCT

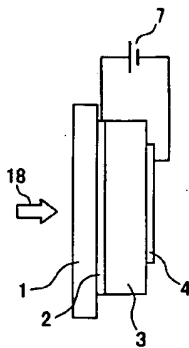
(10) 国際公開番号  
WO 02/21603 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 31/09, CORPORATION [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).  
31/14, 51/20, H05B 33/12, 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02378
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 23 日 (23.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-265224 2000 年 9 月 1 日 (01.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横山 正明 (YOKOYAMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒662-0098 兵庫県西宮市柏堂西町10-9 Hyogo (JP). 中山 健一 (NAKAYAMA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒565-0841 大阪府吹田市上山手町 20-22-207 Osaka (JP). 平本 昌宏 (HIRAMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒569-1022 大阪府高槻市日吉台一番町10-45 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 野口 繁雄 (NOGUCHI, Shigeo); 〒556-0016 大阪府大阪市浪速区元町二丁目8-1 ラポール難波9階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: MULTIPLICATION DEVICE COMPRISING RESIN-DISPERSED ORGANIC SEMICONDUCTOR FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 樹脂分散有機半導体膜を用いた増倍素子とその製造方法



(57) Abstract: A resin-dispersed organic semiconductor layer (3) is formed on a lower electrode (2) of an ITO transparent electrode formed on a glass substrate (1). An upper electrode (4) of a gold deposited film is formed on the resin-dispersed organic semiconductor layer (3). The resin-dispersed organic semiconductor layer (3) is formed by spin-coating a dispersion prepared by mixing a perylene pigment and polycarbonate in a THF solvent and drying the coating. By applying a voltage by means of the electrodes (2, 4) and irradiating the resin-dispersed organic semiconductor layer (3) with light, a multiplied light-irradiation induced current flows.

(57) 要約:

ガラス基板 (1) 上に形成された ITO 透明電極の下部電極 (2) 上に樹脂分散有機半導体層 (3) が形成され、その樹脂分散有機半導体層 (3) 上に金蒸着膜の上部電極 (4) が形成されている。樹脂分散有機半導体層 (3) は、ペリレン顔料とポリカーボネートを THF 溶媒中で混合した分散液をスピンコート法により塗布して乾燥させたものである。電極 (2, 4) により電圧を印加しながら樹脂分散有機半導体層 (3) に光照射すると増倍された光照射誘起電流が流れる。



(81) 指定国 (国内): CA, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 樹脂分散有機半導体膜を用いた増倍素子とその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、有機光エレクトロニクスデバイスに関し、特に、光導電性有機半導体による光電流増倍現象を利用した光電流増倍素子、及びさらに有機電界発光層を備えて光－光変換光を得る光－光変換素子、並びにこれらの素子の製造方法に関する。

10

## 背景技術

これまでに、有機顔料の真空蒸着膜を光電流増倍層とし、それを2枚の金属電極で挟んだ素子において、光電流量子収率が1万を越えるような光電流増倍現象が報告されている（M.Hiramoto, 15 T. Imahigashi, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 64, 187 (1994)参照）。

しかし、このような有機材料における光電流増倍現象は、光電流増倍層として真空蒸着によって作成した有機薄膜を用いた素子においてのみ観測されていた。

20 また、有機顔料からなる光電流増倍層に有機電界発光（有機EL）膜を積層一体化して、光の波長変換と光増幅を行なう光－光変換素子も報告されている（T. Katsume, M.Hiramoto, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 64, 2546 (1994), 及び M. Hiramoto, T.Katsume, and M. Yokoyama, Opt. Rev., 1, 82 25 (1994)を参照）。この場合も、その光電流増倍層は有機顔料の真空蒸着膜である。

上述した従来の真空蒸着法による光電流増倍層としての有機薄膜は、膜の不均一性のためにピンホールが発生して上部電極と下部電極が導通する確率が高くなるため、大面積化が困難であった。

- 5      また、光電流増倍層の成膜法としての真空蒸着法は、真空にするための大規模な装置を必要とする。

本発明の第 1 の目的は、上部電極と下部電極との間の導通が起こりにくく大面積化が可能な、光電流増倍素子や光－光変換素子などの増倍素子を提供することである。

- 10      本発明の第 2 の目的は、そのような増倍素子を容易に製造する方法を提供することである。

#### 発明の開示

- 本発明の増倍素子は光電流増倍素子と光－光変換素子を含ん  
15      でいる。その光電流増倍素子は、第 1 図に概略的に示されるように、光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体層 3 と、この樹脂分散有機半導体層 3 の表面と裏面に設けられた電極 4、2 とを備えたものである。1 はガラス基板で、電極 2、4 のいずれの側にあってもよいが、ここでは電極 2 を支持する側  
20      に設けられているものとする。そして、電極 2、4 によって樹脂分散有機半導体層 3 に電源 7 により電圧を印加させた状態で樹脂分散有機半導体層 3 に光 18 を照射することにより、増倍された量子収率で光照射誘起電流を得るものである。

- 光 18 は電極 2、4 のいずれの側から照射してもよく、少なく  
25      とも光が照射される側の電極はその光に対して透過性のものがある必要がある。

本発明の光－光変換素子は、第２図に概略的に示されるように、光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体層 3 及びこの樹脂分散有機半導体層 3 に積層一体化させた有機電界発光層 10 からなる積層体 12 を備えている。この積層体 12  
5 の樹脂分散有機半導体層 3 上には電極 2、有機電界発光層 10 上には電極 4 が設けられている。有機電界発光層 10 と電極 4 の間には、図示のように、ホール輸送層 11 が介在していることが好ましい。この光－光変換素子においても、ガラス基板 1 は電極 2、4 のいずれの側にあってもよいが、ここでは電極 2 を支持する側  
10 に設けられているものとする。電極 2、4 によってホール輸送層 11 を介して積層体 12 に電源 7 により電圧を印加させた状態で樹脂分散有機半導体層 3 に光 18 を照射することにより、有機電界発光層 10 から光－光変換光 20 を得るものである。18' はこの素子への入射光 18 のうちの透過光を表わしている。

15 この光－光変換素子では、光 18 は電極 2 を通して樹脂分散有機半導体層 3 に照射されるので、電極 2 はその照射光に対して透過性でなくてはならない。また、光－光変換光 20 は有機電界発光層 10 からホール輸送層 11 及び電極 4 を通して取り出されるので、ホール輸送層 11 と電極 4 はその光 20 に対して透過性  
20 でなくてはならない。

光導電性有機半導体とは、光が照射されない状態では絶縁性であり、光照射により導電性になる有機化合物である。

一般に、樹脂分散膜は真空蒸着膜に比べて膜の均一性が高いため、上部電極と下部電極が導通する確率が少なく、機械的強度が  
25 大きい。そのため、本発明における樹脂分散有機半導体層を用いた光電流増倍素子や光－光変換素子は、大面積の素子を作成する

ことが可能であるという特徴を有する。

本発明の製造方法では、これらの光電流増倍素子や光－光変換素子を製造する際に、樹脂分散有機半導体層を形成する工程が、光導電性有機半導体と樹脂を溶媒中で混合した液を電極基板上にスピコート法やバーコート法（基板上に塗布した分散液を、溝のついた金属棒によって薄く引き延ばすことによって、大面積の均一な膜を形成する方法）によって塗布して成膜する工程である。

この工程により、真空プロセスを必要とすることなく、簡便に有機半導体層を成膜することができる。

また、真空蒸着においては、複数の材料を混合することは蒸着速度を精密に制御する必要があることから極めて困難なのに対して、本発明における樹脂分散有機半導体層を用いた光電流増倍素子や光－光変換素子では、複数の材料の分散比率を任意に設定可能であり、素子の性能を容易に制御することが可能であるという特徴も有する。

樹脂に分散させて樹脂分散有機半導体層とする光導電性有機半導体としては、 $\pi$ 電子系有機化合物が好ましい。その主なものは有機顔料である。本発明で用いるのに適する光導電性有機半導体としては、3,4,9,10－ペリレンテトラカルボキシリック 3,4:9,10－ビス(メチルイミド)（第3図中に記号C6として示されたもの）、3,4,9,10－ペリレンテトラカルボキシリック 3,4:9,10－ビス(フェニルエチルイミド)、3,4,9,10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、イミダゾール・ペリレン（Im－ペリレン）（第3図中に記号C15として示されたもの）などのペリレン系顔料、銅フタロシアニン（第3図中に記号C7として示されたもの）、

チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン、ナフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、ナフタレン、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物（第3図中に記号C8として示されたもの）、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボキシリッケービス（メチルイミド）などのナフタレン誘導体、2,9-ジメチルキナクリドン（第3図中に記号C9として示されたもの）、無置換キナクリドンなどのキナクリドン系顔料、ペンタセン（第3図中に記号C10として示されたもの）、6,13-ペンタセンキノン、5,7,12,14-ペンタセンテトラロンなどの光導電性有機半導体分子、及びそれらの誘導体を挙げるることができる。これらの顔料は単独で用いることもできるし、2種類以上の混合物として用いることもできる。

また、分散のために用いる樹脂としては、ポリカーボネート（第3図中に記号C11として示されたもの）、ポリビニルブチラール（第3図中に記号C12として示されたもの）、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどの汎用ポリマー、ポリビニルカルバゾール（第3図中に記号C13として示されたもの）、ポリメチルフェニルシラン（第3図中に記号C14として示されたもの）、ポリジメチルシランなどの導電性ポリマーを挙げるることができる。

光-光変換素子を構成する有機電界発光層としては、アルミ・キノリノール錯体（A1q3）（第4図中に記号C20として示されたもの）、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリッケービス（フェニルエチルイミド）などの蒸着膜を挙げる

ことができる。

光-光変換素子で有機電界発光層と電極との間に設けられる



ことのあるホール輸送層としては、N,N-ジフェニル-N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4,4-ジアミンなどのトリフェニル・ジアミン誘導体(TPD)(第4図中に記号C21として示されたもの)、3,5-ジメチル-3,5-ジ三級ブチル-4,4-ジフェノキノン、2-(4-ピフェニル)-5-(4-三級ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、N,N,N,N-テトラ-(m-トルイル)-m-フェニレンジアミンなどの蒸着膜を挙げることができる。

樹脂に光導電性有機半導体を分散させた樹脂分散有機半導体層における光導電性有機半導体の濃度は30~60重量%が好ましい。その濃度が30重量%より少なくなると膜の導電性が低下するためにそれだけ光照射誘起電流が少なくなつて、増倍素子としての光電流増倍特性や光-光変換特性が低下してくる。逆にその濃度が60重量%より大きくなると、光電流増倍特性や光-光変換特性は向上するが、膜の均一性が低くなり、上部電極と下部電極が導通する確率が高くなり、また機械的強度も小さくなつて、大面積の素子を作成することが難しくなる。

樹脂分散有機半導体層の膜厚は0.5~2.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。膜厚がこの範囲より薄くなると、暗電流が増加して光照射誘起電流が少なくなり、増倍素子としての光電流増倍特性や光-光変換特性が低下してくる。また、上部電極と下部電極が導通する確率が高くなる。逆に膜厚がこの範囲より厚くなると、樹脂分散有機半導体層に所定の電圧を印加するために大きな電源装置が必要になり、コスト高になる。

光-光変換素子を構成する有機電界発光層の膜厚は0.5~1.0  $\mu\text{m}$ が適当である。

また、光－光変換素子で有機電界発光層と電極との間に設けられることのあるホール輸送層の膜厚は $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が適当である。

下部電極や上部電極として光透過性を要求される側に設けられる電極膜としては、ITO(酸化インジウム錫)透明電極の他、  
5 金その他の金属の蒸着膜やスパッタリング膜を用いることができる。電極膜はガラス基板に形成してもよく、樹脂分散有機半導体層3や積層体11に蒸着法やスパッタリング法により形成してもよい。

10 照射する光18の波長は、樹脂分散有機半導体層3中の光導電性有機半導体が吸収を持つ波長領域であれば、どこでも構わない。

光－光変換素子の1つの望ましい特性は、有機電界発光層からの出力光強度が樹脂分散有機半導体層への入力光強度を上回るような光増幅作用である。そのため、光増幅作用をもつように各  
15 層の構造及び印加電圧が設定されていることが好ましい。

光－光変換素子の他の望ましい特性は、有機電界発光層からの出力光の波長が樹脂分散有機半導体層への入力光の波長と異なる波長変換機能である。そのため、所望の波長変換を行なうように、有機電界発光層の発光材料として樹脂分散有機半導体層の感  
20 度領域と異なる発光波長をもつものが用いられていることが好ましい。

本発明は樹脂分散有機半導体層を塗布法によって作成した膜で光電流増倍素子や光－光変換素子を作成することにより、大面積の光電流増倍素子を、真空装置を使わずに簡便に作成すること  
25 ができる効果がある。

## 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明における光電流増倍素子の構成を示す概略断面図である。第 2 図は本発明における光-光変換素子の構成を示す概略断面図である。第 3 図は本発明で用いられる光導電性有機  
5 半導体と樹脂を例示する化学式である。第 4 図は本発明で有機電  
界発光層として用いられる化合物とホール輸送層として用い  
られる化合物を例示する化学式である。第 5 図は一実施例の光電流  
増倍素子を示す概略斜視図である。第 6 図は一実施例においてス  
ピンコート法による種々の分散濃度の樹脂分散有機半導体層を  
10 用いた光電流増倍素子の光電流量子効率の測定結果を示すグラ  
フである。第 7 図は一実施例においてバーコート法による樹脂分  
散有機半導体層を用いた光電流増倍素子の光電流量子効率の測  
定結果を示すグラフである。第 8 図はスピンコート法による樹脂  
分散有機半導体層を用いた光電流増倍素子とバーコート法によ  
る樹脂分散有機半導体層を用いた光電流増倍素子における増倍  
15 光電流の  $S/N$  比の比較を示すグラフである。第 9 図は光-光変  
換素子の実施例における出力光強度の測定結果を示すグラフで  
ある。第 1 図 0 は光-光変換素子の実施例における光-光変換効  
率の測定結果を示すグラフである。

20

## 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

### (実施例 1)

第 5 図は、第 1 図に概略図として示された本発明の光電流増倍  
25 素子を実験室モデルとして適用した一実施例を表わす。電極 2 は  
樹脂分散有機半導体層 3 に電圧を印加するためにガラス基板 1

上に形成された下部電極となっている。下部電極 2 として I T O 透明電極（膜厚約  $0.05 \mu\text{m}$ ）を用いた。光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体層 3 は、下部電極 2 上を被うようにガラス基板 1 上に形成されている。電極 4 は樹脂分散  
5 有機半導体層 3 上に形成された上部電極となっており、膜厚約  $0.02 \mu\text{m}$  の金蒸着膜により形成されている。この実施例は測定データを取得するための実験室モデルであるため、上部電極 4 は異なった場所からの光電流を測定できるように、場所を異ならせて複数個が設けられているが、上部電極 4 は基本的には 1 つでよい。  
10 下部電極 2 と各上部電極 4 にはそれぞれ電氣的接触をとるためのリード線 5 が銀ペーストにより取り付けられており、リード線 5 は測定装置に接続されている。

樹脂分散有機半導体層 3 は、第 3 図に記号 C 6 として化学式を示すペリレン顔料（3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリック  
15 3,4,9,10-ビス（メチルイミド））と、同図に記号 C 7 として化学式を示すポリカーボネートを T H F（テトラヒドロフラン）溶媒中で混合し、2 日間ジルコニアビーズを用いてボールミルすることで調整した分散液を、I T O 透明電極 2 を形成したガラス基板 1 上にスピンコート法（回転数  $800$  回転/分）によって塗布し  
20 乾燥させて得た。乾燥後の樹脂分散有機半導体層 3 の膜厚は約  $0.7 \mu\text{m}$  であった。その後、上部電極 4 を形成し、リード線 5 を取り付け付けた。I T O 透明電極 2 のリード線 5 は、樹脂分散有機半導体層 3 を部分的に剥離して、I T O 電極に銀ペーストで接着した。

光電流の測定は、真空（ $10^{-3}$  Torr）下で、電極 2, 4 によりこの素子に電圧を印加しながら、モノクロメーターによって単色化した波長  $600 \text{ nm}$  の光をガラス基板 1 を通して樹脂分散  
25

有機半導体層 3 に照射することで行なった。

第 6 図に、この実施例において、樹脂分散有機半導体層 3 のさまざまなペリレン分散濃度（重量％）における、光電流量子収率の印加電界依存性を示す。光電流量子収率は、樹脂分散有機半導体層 3 が吸収したフォトン数に対する、素子を流れた電流キャリア数の比率として算出した。

光電流量子収率は、いずれの分散濃度においても 100％、すなわち 1 を大幅に上回り、光電流増倍現象が観測された。例えば、分散濃度が 60％の素子においては、印加電界が  $5.5 \text{ V} / \mu\text{m}$  の時に 22000 程度の量子収率が観測されたが、この量子収率は従来の真空蒸着膜にてなる光電流増倍層を備えた増倍素子に比べて遜色のない値であり、成膜方法の簡便化による性能の低下はほとんどない。

同一電界における光電流量子収率は、有機光導電性有機半導体の分散濃度が高いほど、大きな値をとる。これは、同一の材料を用いても、増倍現象の大きさ、すなわち、光に対する感度を変化させることができることを意味しており、本発明の樹脂分散有機半導体層を用いた光電流増倍素子は、材料の混合比率によって素子性能を容易に制御することができるという特徴を有している。

第 6 図の測定結果は、樹脂分散有機半導体層 3 をスピンコート法により塗布して形成したものであるが、今度は樹脂分散有機半導体層 3 をバーコート法により形成した場合の測定結果について説明する。この例では、実施例 1 で説明した方法によりポリカーボネートにペリレン顔料を分散させた分散液を調製し、ITO 透明電極 2 を形成したガラス基板 1 上に、今度はバーコート法によって塗布し乾燥させて樹脂分散有機半導体層 3 を得た。樹脂分

散有機半導体層 3 の膜厚はスピンコート法によるものと同じにした。光電流増倍現象を観測するための素子構造および測定系は、第 5 図に示したものと同一である。

第 7 図は、このようにバーコート法によって作成した樹脂分散  
5 有機半導体層 3（ペリレン分散濃度は 50 重量%）を用いた光電流増倍素子における光電流増倍現象の観測例を示す。印加電圧  $7\text{ V}/\mu\text{m}$  で量子収率は 20000 程度を示しており、第 6 図に示したスピンコート法の場合とほぼ同様の値を得た。

第 8 図には、樹脂分散有機半導体層 3 をスピンコート法によっ  
10 て作成した樹脂分散有機半導体層 8 と、バーコート法によって作成した樹脂分散有機半導体層 9 における、光電流の  $S/N$  比を示す。ここで、 $S/N$  比とは、光を照射していないときに素子を通れる電流（暗電流） $N$  と、光を照射したときの光電流  $S$  の比率として算出している。

第 8 図に示されるように、樹脂分散有機半導体層をスピンコート法（8）によって成膜した場合には、 $S/N$  比の値が 10 程度であるのに比べて、バーコート法（9）によって成膜した場合は 28 程度となり、3 倍近い高い値を示すことが分かる。そして、スピンコート樹脂分散有機半導体層（8）における増倍光電流の  
20  $S/N$  比もバーコート樹脂分散有機半導体層（9）における増倍光電流の  $S/N$  比も、ともに真空蒸着によって成膜した有機薄膜を光電流増倍層に用いた光電流増倍素子が示す値 3～5 よりも大きい。 $S/N$  比は、この光電流増倍素子を光センサー等に応用する上で、重要な性能指標であるので、性能面においても、樹脂  
25 分散有機半導体層を用いた本発明の光電流増倍素子が、従来の真空蒸着膜を用いた光電流増倍素子より優れていると結論できる。

第 5 図に示した光電流増倍素子において、樹脂分散有機半導体層 3 として種々の光導電性有機半導体と樹脂の組合わせを使用した場合の増倍率測定結果を表 1 にまとめて示す。樹脂分散有機半導体層 3 はいずれもスピンコート法により成膜されたものであり、それらの膜厚は約  $0.7 \mu\text{m}$  ですべて等しくし、光導電性有機半導体の分散濃度はいずれも 50 重量%とした。表中の増倍率は印加電圧  $55 \text{ V} / \mu\text{m}$  での測定値である。

(表 1)

| 光導電性<br>有機半導体 | 樹脂          | 増倍率   | 照射波長   |
|---------------|-------------|-------|--------|
| ペリレン          | ポリカーボネート    | 12600 | 600 nm |
| ペリレン          | ポリビニルカルバゾール | 490   | 600 nm |
| ペリレン          | ポリビニルブチラール  | 1700  | 600 nm |
| Im-ペリレン       | ポリカーボネート    | 10300 | 580 nm |
| 銅フタロシアニン      | ポリカーボネート    | 1180  | 470 nm |
| 銅フタロシアニン      | ポリビニルカルバゾール | 160   | 470 nm |
| ナフタレン         | ポリビニルブチラール  | 70000 | 400 nm |

※すべて有機半導体分散濃度 50%

表 1 の最上欄に示したものは第 6 図に示したものであり、他のいずれの樹脂分散有機半導体層を用いたものにおいても大きな増倍率を示している。

## (実施例 2)

実施例 2 は本発明を光-光変換素子に適用したものであり、その構成は第 2 図に示したものである。

下部電極 2 は ITO 透明電極であり、ガラス基板 1 上に形成されている。光電流増倍層としての樹脂分散有機半導体層 3 は Im

ーベリレン顔料をポリカーボネートに分散させたものであり、分散濃度は50%、膜厚は0.5  $\mu\text{m}$ である。この樹脂分散有機半導体層3に積層一体化させた有機電界発光層10としては、第4図に化学構造式C12として示したアルミ・キノリノール錯体  
5 (A1q3)の蒸着膜を用いた。樹脂分散有機半導体層3と上部電極4との間に設けられているホール輸送層11としては、第4図に化学構造式C13として示したトリフェニル・ジアミン誘導体(TPD)の蒸着膜を用いた。上部電極4としては金蒸着膜を用いた。

10 この光-光変換素子に、電極2, 4を介して電圧を印加しながら入力光18を入射したときの、電界発光による出力光20の強度の応答を第9図に示す。

第9図の結果からわかるように、電圧を印加するだけでは電界発光は観測されず、入力光を照射することによって初めて、電界  
15 発光による発光が確認された。これは、樹脂分散有機半導体層3の光電流増倍層で発生した光電流がこの素子を通れることにより、有機電界発光層10が発光したことによる。

このときの、光-光変換効率の印加電圧依存性を第1図0に示す。ここで、変換効率は、樹脂分散有機半導体層3が吸収した入  
20 力フォトン数に対する、電界発光による出力フォトン数の比率として算出している。

光-光変換効率は印加電圧の上昇と共に増大し、最大で100%を越えていることがわかる。すなわち、この光-光変換素子は、光電流増倍効果による入射光の増幅が可能であることを示し  
25 ている。

また本実施形態では、入力光18として780 nmの波長を用



い、出力光 20 として 540 nm の波長にピークを持つ Alq<sub>3</sub> の緑色発光が確認された。これは、入力光よりも波長の短い光を出力する、光の波長変換が可能であることを示している。

#### 5 産業上の利用可能性

本発明にかかる光電流増倍素子は光検出素子として利用することができ、特に微弱な光を検出するのに適する。また、光-光変換素子は、光の波長変換を必要とする分野で利用するのに適する。

## 請 求 の 範 囲

1. 光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体層と、この樹脂分散有機半導体層の表面と裏面に設けられた電  
5 極とを備え、

前記電極によって前記樹脂分散有機半導体層に電圧を印加させた状態で前記樹脂分散有機半導体層に光照射することにより、増倍された量子収率で光照射誘起電流を得ることを特徴とする増倍素子。

10

2. 光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体層に有機電界発光層を積層一体化させた積層体と、この積層体の表面と裏面との間に電圧を印加する電極とを備え、

前記電極によって前記積層体に電圧を印加させた状態で前記  
15 樹脂分散有機半導体層に光照射することにより、前記有機電界発光層から光-光変換光を得ることを特徴とする増倍素子。

3. 前記有機電界発光層と電極との間にはホール輸送層が設けられている請求の範囲第2項に記載の増倍素子。

20

4. 前記有機電界発光層からの出力光強度が前記樹脂分散有機半導体層への入力光強度を上回るような光増幅作用をもつように各層の構造及び印加電圧が設定されている請求の範囲第2項又は第3項に記載の増倍素子。

25

5. 前記有機電界発光層からの出力光の波長が前記樹脂分散有

機半導体層への入力光の波長と異なるように、前記有機電界発光層の発光材料として前記樹脂分散有機半導体層の感度領域と異なる発光波長をもつものが用いられている請求の範囲第2項から第4項のいずれかに記載の増倍素子。

5

6. 前記光導電性有機半導体はペリレン顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料及びそれらの誘導体のうちのいずれか又はそれらの混合物である請求の範囲第1項から第5項のいずれかに記載の増倍素子。

10

7. 前記樹脂は汎用ポリマー又は導電性ポリマーである請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の増倍素子。

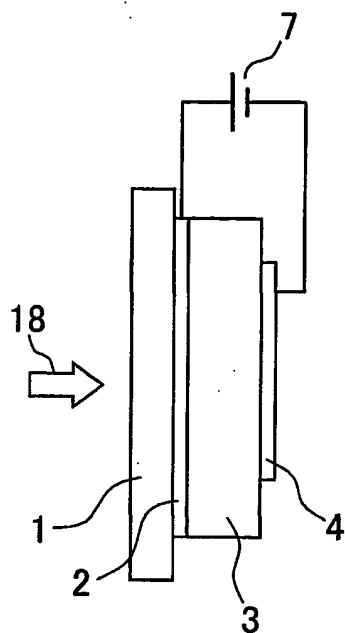
8. 請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の増倍素子を製造する方法であって、前記樹脂分散有機半導体層を形成する工程が、前記光導電性有機半導体と樹脂を溶媒中で混合した液を電極基板上に塗布して成膜する工程であること特徴とする増倍素子の製造方法。

9. 前記塗布工程がスピンコート法である請求の範囲第8項に記載の製造方法。

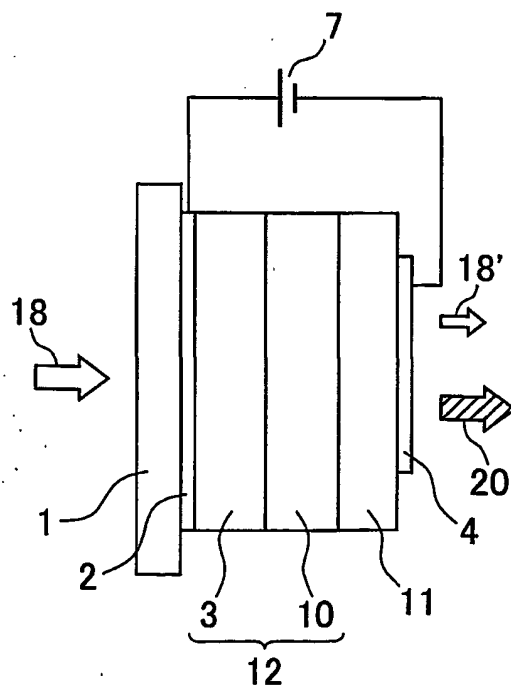
10. 前記塗布工程がバーコート法である請求の範囲第8項に記載の製造方法。

25

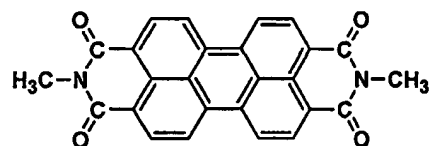
第1図



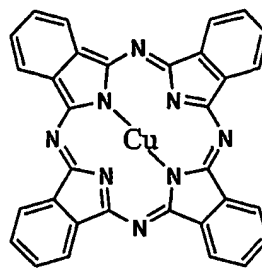
第2図



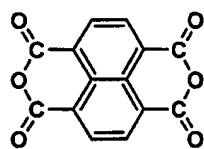
## 第3図



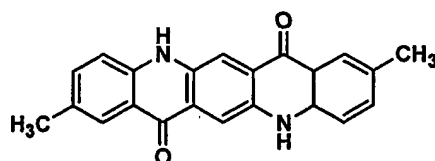
C6



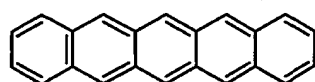
C7



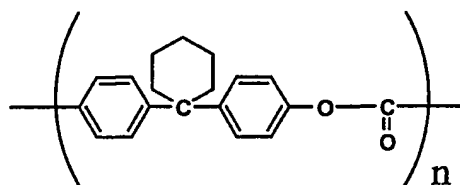
C8



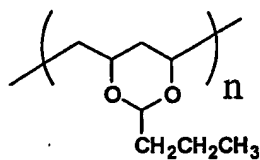
C9



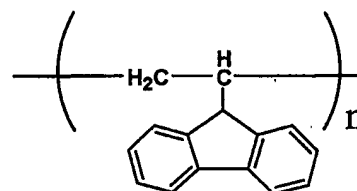
C10



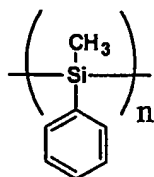
C11



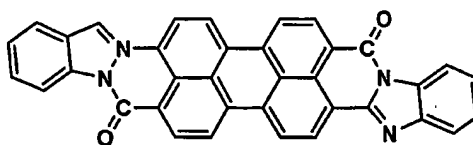
C12



C13

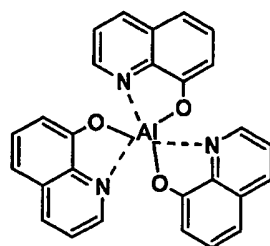


C14

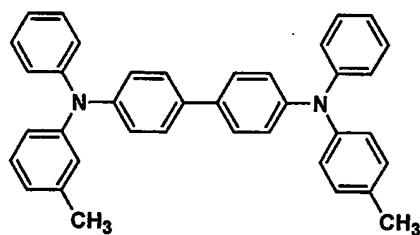


C15

第4図

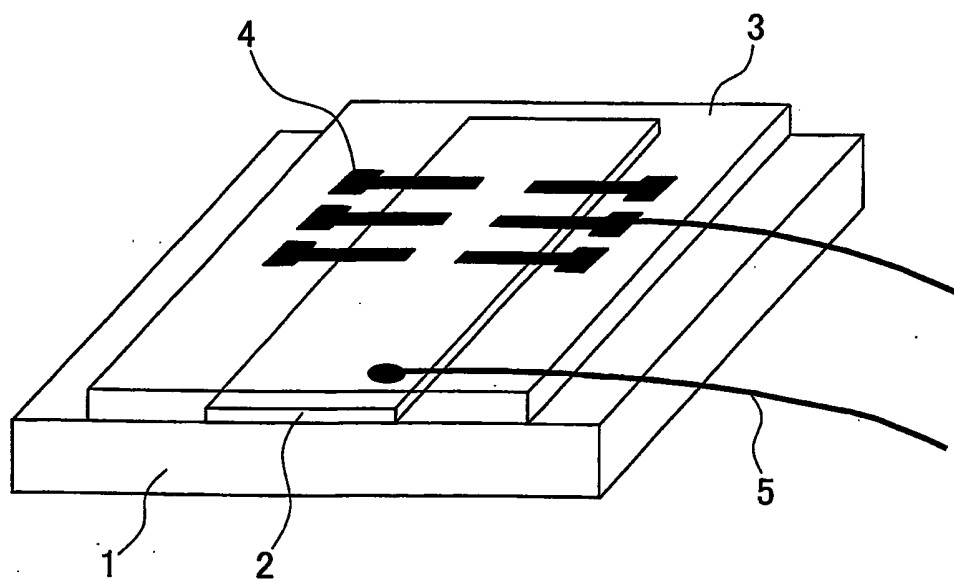


C20

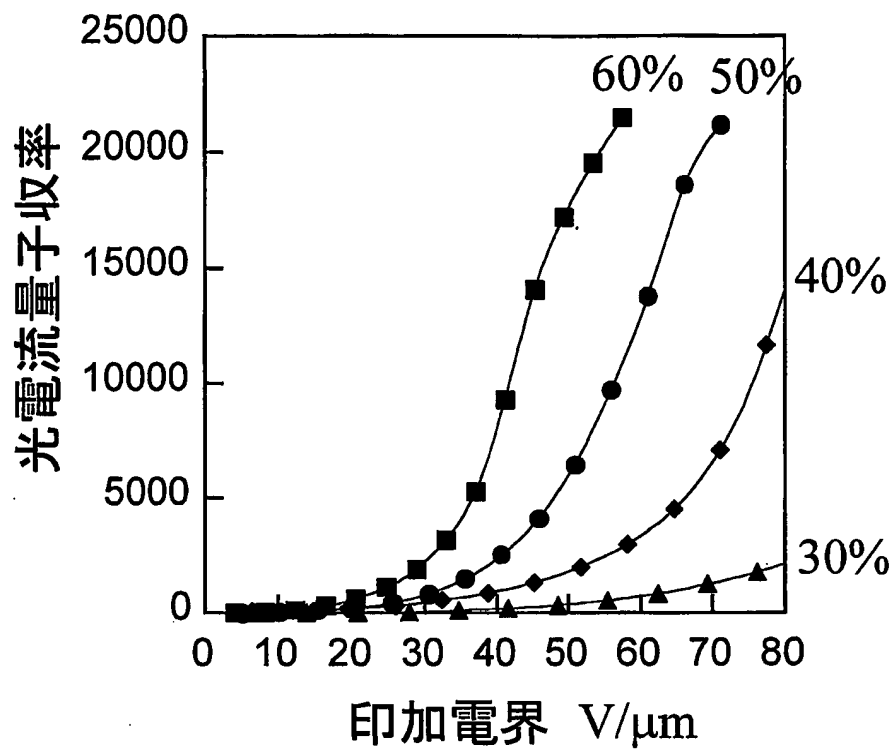


C21

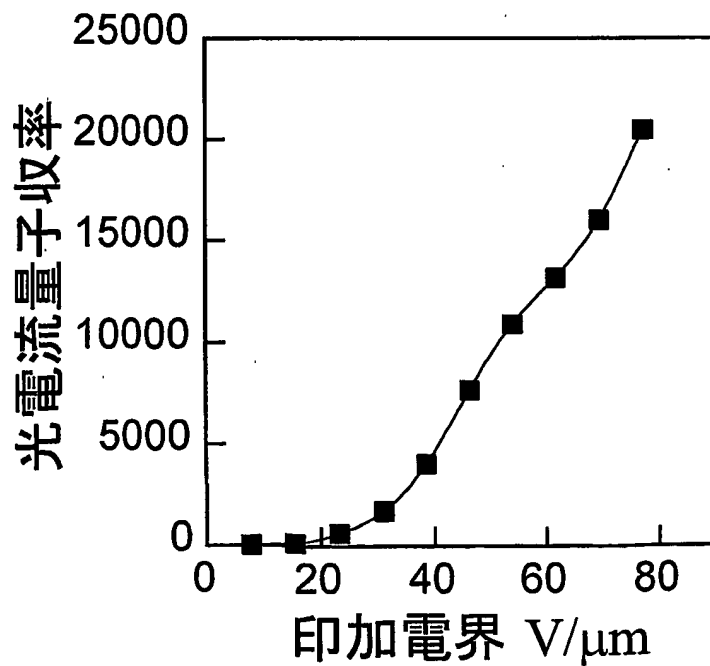
第5図



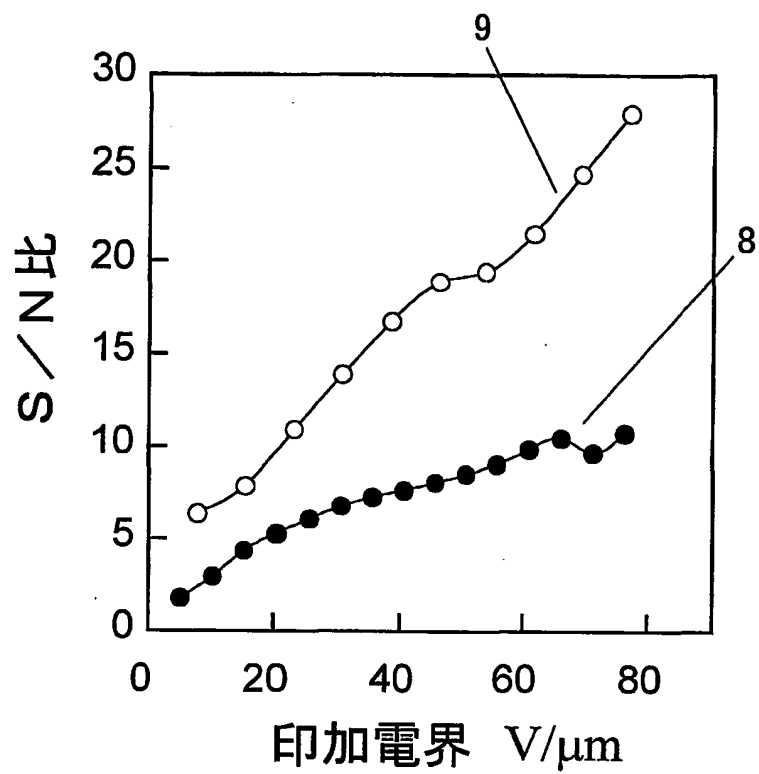
第 6 図



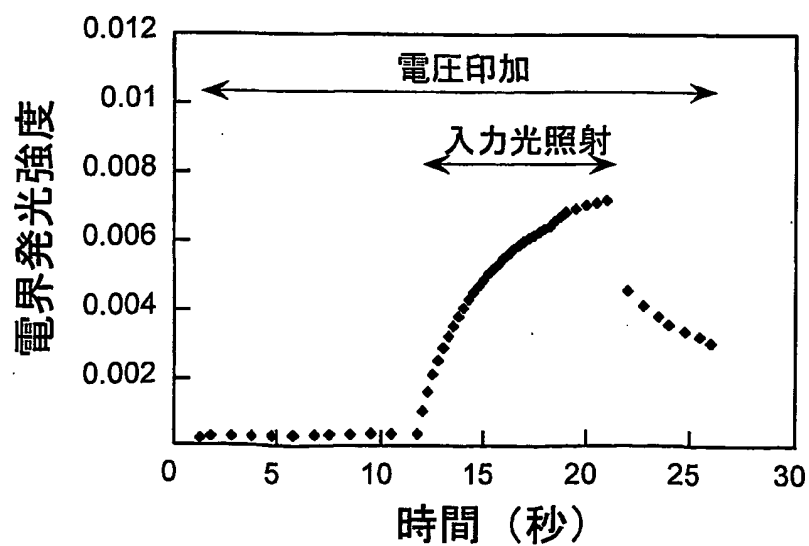
第 7 図



第8図

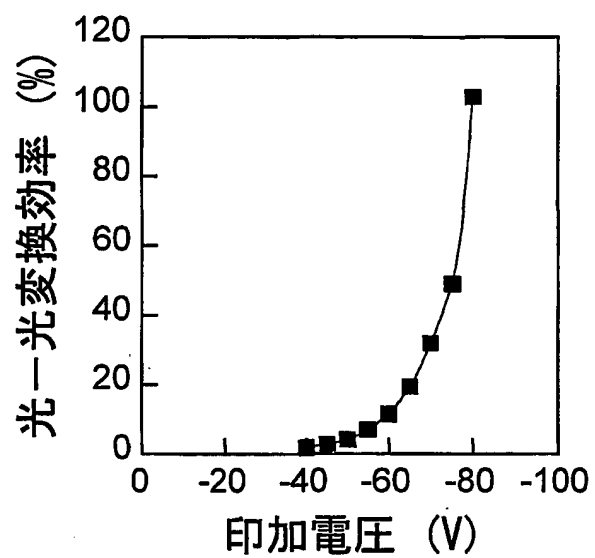


第9図





第10図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02378

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/09, H01L31/14, H01L51/20, H05B33/12, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31, 51, H05B33, G02F3

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP, 1-98266, A (Ricoh Company, Ltd.),   | 1, 8                  |
| Y         | 17 April, 1989 (17.04.89),<br>Full text (Family: none)  | 6-7, 9-10             |
| Y         | JP, 6-326338, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.),<br>25 November, 1994 (25.11.94),<br>Full text (Family: none)  | 1, 6-10               |
| A         | Applied Physics Letters<br>Vol. 64, No. 2, (10 January, 1994), pages 187 to 189,<br>"Photocurrent multiplication in organic pigment films",<br>(Hiramoto) | 1, 6-10               |
| Y         | JP, 6-275864, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),<br>30 September, 1994 (30.09.94),<br>Full text (Family: none)   | 2-10                  |
| A         | JP, 11-329736, A (Futaba Corporation),<br>30 November, 1999 (30.11.99),<br>Full text (Family: none)   | 2-10                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2001 (21.05.01)Date of mailing of the international search report  
29 May, 2001 (29.05.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02378

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 19, (09 May, 1994),<br>pages 2546 to 2548, "High photon conversion in a<br>light transducer combining organic electroluminescent<br>diode with photoresponsive organic pigment film",<br>(Katsume) | 2-10                  |
| A         | US, 4085321, A (Sliva),<br>18 April, 1978 (18.04.78),<br>Full text<br>& JP, 52-150646, A & JP, 2725955, A<br>& GB, 1570460, A  | 1-10                  |
| A         | JP, 63-92065, A (Seiko Epson Corporation),<br>22 April, 1988 (22.04.88),<br>Full text (Family: none)   | 1-10                  |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/02378

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/09, H01L31/14, H01L51/20, H05B33/12,  
H05B33/14, H05B33/22,

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31, 51, H05B33, G02F3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | J P, 1-98266, A (株式会社リコー)  | 1, 8             |
| Y               | 17. 4月. 1989 (17. 04. 89) 全文 (ファミリーなし)   | 6-7. 9-10        |
| Y               | J P, 6-326338, A (松下電器産業株式会社)<br>25. 11月. 1994 (25. 11. 94) 全文 (ファミリーなし)   | 1, 6-10          |
| A               | Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 2, 10 January 1994, p.187 - 189, "Photocurrent multiplication in organic pigment films" (Hiramoto) | 1, 6-10          |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浜田 聖司



2K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3254

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                  |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P, 6-275864, A (三井東圧化学株式会社)<br>30. 9月. 1994 (30. 09. 94) 全文 (ファミリーなし)  | 2-10             |
| A                     | J P, 11-329736, A (双葉電子工業株式会社)<br>30. 11月. 1999 (30. 11. 99) 全文 (ファミリーなし)  | 2-10             |
| A                     | Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 19, 9 May 1994, p.2546 - 2548, "High photon<br>conversion in a light transducer combining organic electroluminescent diode with<br>photoresponsive organic pigment film" (Katsume) | 2-10             |
| A                     | US, 4085321, A (Sliva)<br>18. 4月. 1978 (18. 04. 78) 全文<br>& J P, 52-150646, A & J P, 2725955, A<br>& GB, 1570460, A  | 1-10             |
| A                     | J P, 63-92065, A (セイコーエプソン株式会社)<br>22. 4月. 1988 (22. 04. 88) 全文 (ファミリーなし)  | 1-10             |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**